# Ueber die Einwirkung von Natronlauge auf Isoctylensäure.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

**SYLVAIN WEIL**

AUS STRASSBURG.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz (Heitz & Mündel)

1893.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Institut der Universität Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für die mir im Laufe der Arbeit so reichlich erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank aus.

MEINER LIEBEN MUTTER

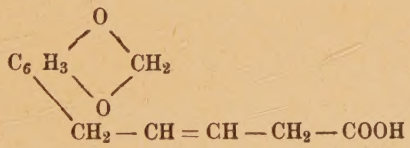
IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

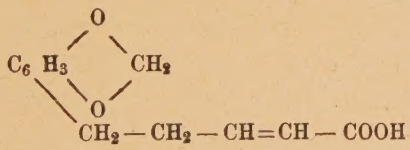
## Einleitung und theoretischer Teil.

Aus den im Jahre 1883 von Fittig und Buri (Ann. 216. 171) angestellten Untersuchungen hatte sich ergeben, dass beim Reduciren der Piperinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade zwei isomere Hydropiperinsäuren entstehen, die α- und die β-Hydropiperinsäure, und dass ferner die letztere aus der α-Hydropiperinsäure durch Behandlung derselben mit heisser Natronlauge dargestellt werden kann. Nun ist aber, wie Fittig und seine Schüler (Weinstein Ann. 227. 31; Regel Ber. XX, 414) nachwiesen, die α-Hydropiperinsäure eine βγ-ungesättigte Säure, die β-Hydropiperinsäure eine αβ-ungesättigte Säure.

α-Hydropiperinsäure:



β-Hydropiperinsäure:



sodass also durch Kochen mit Natronlauge die dop-

pelte Bindung zwischen den β- und γ-Kohlenstoffatomen in diejenige zwischen den α- und β-Kohlenstoffatomen übergeführt wird.

Diese bequeme Umwandlung einer βγ-ungesättigten in eine αβ-ungesättigte Säure, durch den Einfluss heisser Natronlauge, hatte Fittig zu der Vermutung geführt, dass diese Reaction eine allgemein gültige sei, und er veranlasste daher einige seiner Schüler, eine Anzahl von βγ-ungesättigten Säuren daraufhin zu untersuchen. Die Aussichten auf ein Gelingen dieser Versuche wurden bestärkt, als später auch Bæyer und Rupe ähnliche Beobachtungen machten (Ann. 251. 257. Ann. 256. 1). Sie fanden nämlich, dass durch Natronlauge die doppelte Bindung der Di- und Tetra-Hydroterephtalsäuren sich verschieben lässt, und dass ebenso aus der βγ-Hydromuconsäure die αβ-Hydromuconsäure erhalten wird.

Aus den von den Schülern Fittigs angestellten Versuchen hat sich nun thatsächlich ergeben, dass die βγ-ungesättigten Säuren durch kochende Natronlauge eine teilweise Umwandlung in αβ-ungesättigte Säuren erleiden. So erhielt Luib (Diss. Strassburg 1891) aus der Phenylisocrotonsäure:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

die Benzylacrylsäure:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

Hoffmann (Diss. Strassbg. 1892) aus der Phenyl-βγ-pentensäure:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

die Phenyl-αβ-pentensäure:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

Aber nicht nur in der aromatischen, sondern auch in der Fettreihe zeigte sich diese Annahme gültig. Beim Behandeln mit Natronlauge wandelte Baker (Diss. Strassbg. 1892) die Hydrosorbinsäure:

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

in β-Propylacrylsäure:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

Feurer (Diss. Strassbg. 1893) die βγ-Isoheptylensäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle\, CH - CH = CH - CH_2 - COOH$$

in β-Isobutylacrylsäure um:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle\, CH - CH_2 - CH = CH - COOH$$

In gleicher Weise geht auch die βγ-Isoctylensäure, welche von mir, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fittig, nach dieser Hinsicht untersucht wurde, in β-Isoamylacrylsäure über.

βγ-Isoctylensäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle\, CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

β-Isoamylacrylsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle\, CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - COOH$$

Weinstein (Ann. 247. 47) nahm an, dass bei dem Uebergange der βγ- in die αβ-ungesättigte Säure eine intermediäre Oxysäure entstehe und dieser erst durch Wasser-Abspaltung die Bildung der αβ-ungesättigten Säure zuzuschreiben sei. Eine Oxysäure jedoch vermochte Weinstein nicht zu isoliren. Wohl aber konnten dies Luib und Hoffmann, und sie unterzogen nun die ihren Säuren entsprechenden Oxysäuren einer Behandlung mit kochender Natronlauge. Es stellte

sich dabei heraus, dass von den Oxysäuren nur äusserst wenig in αβ-ungesättigte Säuren übergeführt wird, so dass die von Weinstein gemachte Annahme den Thatsachen nur wenig entsprach. Umgekehrt fand Hoffmann, dass sich aus der αβ-ungesättigten Säure ziemlich viel Oxysäure bildet, und er schloss daraus, dass dieselbe überhaupt erst aus der αβ-ungesättigten Säure entstehe, die αβ-ungesättigte Säure aber direkt aus der βγ-ungesättigten Säure.

Neuere Versuche und zwar solche, die mit βγ-ungesättigten Säuren rein aliphatischer Natur angestellt wurden, ergaben ganz andere Verhältnisse.

Schon von Baker und nach ihm besonders von Feurer wurde festgestellt, dass einerseits die reinen Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge Wasser abspalten und sowohl αβ- als auch βγ-ungesättigte Säuren liefern, dass andererseits unter denselben Bedingungen aus den αβ-ungesättigten Säuren die Oxysäuren entstehen. Da aber bei der Wasser-Abspaltung aus der Oxysäure die αβ- und die βγ-ungesättigten Säuren entstehen, so müssen auch beim Kochen der αβ-ungesättigten Säuren mit Natronlauge, durch Vermittlung der Oxysäure, die βγ-ungesättigten Säuren gebildet werden. Nun liefern aber die βγ-ungesättigten Säuren neben den αβ-ungesättigten Säuren ebenfalls die Oxysäuren. Man sieht daraus, dass beim Kochen irgend einer dieser drei Säuren, ein Gleichgewichtszustand zwischen allen dreien sich herstellt, der wahrscheinlich von der Concentration der Natronlauge und der Dauer des Kochens abhängig ist.

Dieselben Beziehungen, wie bei den von Baker und Feurer untersuchten Säuren, bestehen auch, wie aus vorliegender Arbeit ersichtlich ist, zwischen der

βγ-Isoctylensäure, der β-Isoamylacrylsäure und der Dimethyl-β-oxycapronsäure.

Alle diese Vorgänge werden leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass gleichwie die αβ-ungesättigten Säuren auch die βγ-ungesättigten Säuren im Stande sind, Wasser anzulagern unter Bildung der Oxysäuren, dass ferner die Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge Wasser abspalten und das zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoffatom bald dem α-, bald dem γ-Kohlenstoffatom entziehen. Demnach erscheint die von Fittig und Weinstein gemachte Annahme, nämlich die Bildung einer intermediären Oxysäure, dennoch als gerechtfertigt.

Die Isoctylensäure wurde aus der Isobutylparaconsäure durch trockene Destillation erhalten.

Im Destillate finden sich ausser der Isoctylensäure in grösserer Menge noch Isobutylcitraconsäure-Anhydrid neben kleineren Mengen von Isobutylitaconsäure und Isoctolacton. Auch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Isobutylparaconsäure geht unverändert über.

Die Isoctylensäure können wir ohne weiteres als eine βγ-ungesättigte Säure auffassen, aus den von Fittig (Ann. 255. 11) angeführten Gründen. Denn sowohl die aus der Phenylparaconsäure als auch die aus der Methylparaconsäure entstehende einbasische ungesättigte Säure ist, wie Fittig unzweifelhaft nachweist, eine βγ-ungesättigte Säure. Da nun die Paraconsäuren in allen übrigen Eigenschaften sich ganz analog verhalten, so dürfen wir auch in diesem Falle den Schluss ziehen, dass der Isoctylensäure die Constitution einer βγ-ungesättigten Säure zuzuschreiben ist.

Kocht man die Isoctylensäure mit Natronlauge, so entsteht, wie zu erwarten ist, eine isomere einbasische ungesättigte Säure, die β-Isoamylacrylsäure. Dass diese eine von der Isoctylensäure verschiedene Säure ist, geht aus folgendem hervor. Während nämlich die Isoctylensäure bei —20° noch nicht erstarrt, ist die β-Isoamylacrylsäure bei niederer Temperatur fest, auch ist der Siedepunkt der neuen Säure um etwa 8° höher gelegen. Ferner wird die Isoctylensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Lacton übergeführt, die β-Isoamylacrylsäure aber durch Schwefelsäure nicht angegriffen. Ausserdem zeigen die Calciumsalze eine verschiedene Krystallisationsfähigkeit.

Die β-Isoamylacrylsäure addirt ein Molecül Brom und bildet damit eine gut krystallisirende Verbindung. Ebenso addirt sie ein Molecül Bromwasserstoff unter Bildung von Dimethyl-β-Bromcapronsäure; und dass diese Verbindung eine β-Bromsäure ist, geht aus ihrem Verhalten beim Kochen mit Wasser hervor. Die aus den βγ-ungesättigten Säuren entstehenden Bromwasserstoff-Additionsprodukte liefern nämlich glatt Lactone, die Dimethyl-β-Bromcapronsäure gibt aber, beim Kochen mit Wasser, hauptsächlich eine Oxysäure, die Dimethyl-β-oxycapronsäure, daneben einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, nämlich Heptylen und die beiden ungesättigten Säuren, die βγ-Isoctylensäure und die β-Isoamylacrylsäure. Beim Entstehen der beiden letzteren findet ein ähnlicher Vorgang, wie bei der Bildung derselben aus der Oxysäure statt, indem Bromwasserstoff nach beiden Seiten hin abgespalten wird.

Das Verhalten der Monobromsäure beim Kochen

mit Wasser kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH+H_2O$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_2-COOH+BrH$$

2. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+CO_2+BrH$$

3. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH+BrH$$

4. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH+BrH$$

Das ist aber das Verhalten einer β-Bromsäure. Es folgt daraus, dass die Dimethyl-β-Bromcapronsäure eine β-Bromsäure und die aus ihr entstehende Oxysäure eine β-Oxysäure ist. Da aber nur die αβ-ungesättigten Säuren Bromwasserstoff-Additionsprodukte mit diesen Eigenschaften liefern, so dürfen wir der β-Isoamylacrylsäure die Constitution einer solchen zuschreiben.

Neben der β-Isoamylacrylsäure entsteht beim Kochen der Isoctylensäure mit Natronlauge noch eine Oxysäure, deren Constitution durch ihre Identität mit der aus der Dimethyl-β-Bromcapronsäure entstehenden Oxysäure festgestellt ist. Dasselbe gilt auch für die Oxysäure, welche aus der β-Isoamylacrylsäure beim Kochen mit Natronlauge entsteht.

## Experimenteller Teil.

Die zu den Versuchen verwendete Isoctylensäure wurde durch Destillation von Isobutylparaconsäure erhalten. Die Isobutylparaconsäure wurde auf die von Schneegans (Ann. 255. 97) beschriebene Weise gewonnen, durch Condensation von Isovaleraldehyd mit bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid. Sie wurde in Portionen von je 10 bis 15 gr. destillirt. Dabei schmolz sie zu einer wenig gelb gefärbten Flüssigkeit, und es begann bald eine stürmische Kohlensäure-Entwickelung, die nach einiger Zeit nachliess. Der grösste Teil ging unter 250° über, dann aber färbte sich das Destillat bei schnell steigender Temperatur stark braun. Nach Beendigung der Destillation blieb eine ziemliche Menge verkohlter Substanz im Destillirkölbchen zurück.

In der Vorlage erstarrte das Oel nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei, in welchem deutlich die charakteristischen Krystalle der unzersetzt übergegangenen Paraconsäure zu erkennen waren. Das Destillat wurde mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium bis zur stark alkalischen Reaction geschüttelt, wobei sich der grösste Teil des Oels auflöste, bis auf eine kleine Menge, die schwarz gefärbt war, und welche das Lacton enthielt. Dieses wurde durch Ausschütteln mit Aether von der alkalischen Lösung getrennt, und nachdem der gelöste Aether durch Erwärmen ausgetrieben war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert. Das Gemenge der durch die De-

stillation der Paraconsäure entstandenen Säuren, schied sich dabei als ein gelb gefärbtes Oel ab, welches nun so lange mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde, als das übergehende Wasser noch sauer reagirte. Die nicht flüchtigen Säuren, nämlich die Isobutylparaconsäure und die Isobutylitaconsäure, blieben im Kolben zurück.

Die mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit war anfangs stark milchig getrübt und auf derselben sammelten sich die Oeltröpfchen zu einer farblosen Schicht. Im Lauf der Destillation aber wurden die Oeltropfen immer gelber und zeigten auch einen auffallenden Unterschied im specifischen Gewicht. Während nämlich die zuerst übergegangenen Teile selbst nach dem Umschütteln immer auf der Oberfläche des Wassers blieben, gingen die letzten Teile sofort unter. Dies Verhalten liess auf eine heterogene Natur des Oels schliessen und es lag die Vermutung nahe, dass sich bei der Destillation der Isobutylparaconsäure das Anhydrid der Isobutylcitraconsäure gebildet habe, in derselben Weise wie das Anhydrid der Methylcitraconsäure bei der Destillation der Methylparaconsäure entsteht.

### Isobutylcitraconsäure.

Von dem zuletzt übergegangenen Oele wurde mit Barytwasser das Baryumsalz hergestellt, von dem trotz des vielen Wassers ein Teil ungelöst blieb. Es wurde nun erhitzt, wobei sich noch mehr von dem Salze abschied, und siedend heiss filtrirt. Das mit kochendem Wasser öfters gewaschene Salz wurde

getrocknet und analysirt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,2350 gr. Salz gaben mit Schwefelsäure zersetzt 0,1704 gr. $BaSO_4$
Für $C_9 H_{12} O_4 Ba$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 42,67 % Ba | 42,62 % Ba |

Beim Ansäuern einer verdünnten Salzlösung mit Salzsäure schied sich die Säure nicht ab, sondern blieb in Lösung und wurde aus dieser mit reinem Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine weisse krystallinische Masse zurück, die aus Chloroform und Lygroïn schön krystallisirt erhalten werden konnte. Dieselbe schmolz nach dem Trocknen zwischen 75° und 80°, je nachdem man die Temperatur langsam oder rasch steigerte. Die Analyse hiervon ergab ein für die Formel $C_9H_{14}O_4$ passendes Resultat:

0,2017 gr. Säure gaben 0,4328 gr. $CO_2$ und 0,1384 gr. $H_2O$
Für $C_9 H_{14} O_4$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 58,06 % C | 58,50 % C |
| 7,53 % H | 7,63 % H |

Beim Trocknen der zur Elementaranalyse verwendeten Menge in Vacuum, nahm dieselbe innerhalb je 24 Stunden um fast 1 mgr. ab. Dies sowohl, wie der bei der Analyse etwas zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff, deuten darauf hin, dass die Säure schon über Schwefelsäure im Vacuum Wasser abgibt und teilweise in ihr Anhydrid übergeht, obwohl eine Feuchtigkeit durch gebildetes Anhydrid nicht bemerkt werden konnte. Diese Säure ist, wie durch direkten Vergleich festgestellt wurde,

identisch mit derjenigen, die von Herrn Schirmacher (Diss. Strassburg 1892) durch Destillation der Isobutylitaconsäure erhalten wurde, so dass es keinem Zweifel mehr unterliegen konnte, dass sich bei der Destillation der Isobutylparaconsäure die Isobutylcitraconsäure gebildet hatte.

### Trennung der Isoctylensäure von der Isobutylcitraconsäure.

Es handelte sich nun darum, eine gute Trennungsmethode dieser beiden Säuren zu finden. Da die Citraconsäure weder von Schneegans, noch von Schalk, der die Isoctylensäure zu andern Versuchen in grösserer Menge darstellte, bemerkt worden war, konnte man annehmen, dass diese nur kurze Zeit mit Wasserdämpfen übergetrieben hatten, und dass sich in den ersten Destillationsprodukten noch keine Citraconsäure befinde. Es wurde deshalb versucht, die Isoctylensäure so zu reinigen, dass die ersten übergehenden Oelmassen nochmals der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und auch hier die ersten übergehenden Produkte besonders aufgefangen wurden. Die so erhaltene Säure siedete bei 232°, die Temperatur stieg aber gegen Ende der Destillation um mehrere Grade. Dennoch fand sich nach 30stündigem Kochen der bei 232° siedenden Säure mit verdünnter Natronlauge eine nicht unbedeutende Menge Isobutylitaconsäure vor, die sich nur aus der Isobutylcitraconsäure gebildet haben konnte. Es ist dies eine Umlagerung, welche, wie durch Versuche von Schirmacher festgestellt wurde, fast quantativ vor sich geht.

Auf diesem Wege also konnte die Trennung nicht bewerkstelligt werden. Der nächstliegende Gedanke war nun die fraktionirte Destillation im luftverdünnten Raume. Aber auch dieses Verfahren lieferte kein befriedigendes Resultat, denn selbst die unter 35 mm Druck bei 148—150° siedende Hauptmenge der Säure enthielt immer noch Citraconsäure-Anhydrid. Es blieb also nur noch die Trennung vermittelst der Salze übrig. In Wasser ist das Baryumsalz der Citraconsäure viel schwerer löslich als dasjenige der Isoctylensäure, jedoch bleibt immer noch ein Teil des citraconsauren Salzes fast bis in den letzten Mutterlaugen in Lösung, in absolutem Alkohol aber ist das citraconsaure Baryum ganz unlöslich, während das isoctylensaure sich in demselben sehr leicht löst; so konnte nun die Isoctylensäure von der Isobutylcitraconsäure gänzlich befreit werden.

### Isoctylensäure.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtigen Produkte wurden in einer grossen Menge Wasser suspendirt, bis zur neutralen Reaction mit geschlemmtem kohlensaurem Baryum geschüttelt und dann erhitzt, wobei sich ein Teil des citraconsauren Baryums abschied, welcher mit dem überschüssigen kohlensauren Baryum in der Hitze abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nun zur Trockne eingedampft, in einem Kölbchen mit käuflichem absoluten Alkohol einige Augenblicke gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich ein Teil des isoctylensauren Salzes in unschönen, klebrige Massen bildenden Krystallen ab. Die daraus erhaltene Säure destillirte glatt bei 232° und nur ein

ganz geringer Teil zersetzte sich. Gewöhnlich wurde aber nicht erst die Säure aus dem Baryumsalz frei gemacht, sondern das Baryum wurde mit schwefelsaurem Natrium genau ausgefällt und abfiltrirt, die Lösung, die das Natriumsalz enthielt, zur Trockne eingedampft und direkt mit Natronlauge gekocht.

**Kochen der Isoctylensäure mit Natronlauge.**

Die Isoctylensäure wurde in einem kupfernen Kolben mit Rückflusskühler mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge 30 Stunden lang gekocht, und zwar zuerst in 10procentiger, später, wegen der dadurch etwas bessern Ausbeute, in 15procentiger Lösung. Die durch Kupfer blau gefärbte klare Lösung wurde dann in einem Schüttelcylinder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich das Reactionsprodukt als gelbes Oel abschied. Dieses wurde nun mit Aether ausgezogen und, nach völliger Vertreibung des Aethers, mit Wasserdämpfen überdestillirt, bis das übergehende Wasser neutrale Reaction angenommen hatte. Im Destillate befanden sich die unveränderte Isoctylensäure und die umgelagerte Säure, die β-Isoamylacrylsäure. Eine Trennung derselben vermittelst der Salze konnte nicht durchgeführt werden, da, wie verschiedene zu diesem Zwecke angestellte Versuche zeigten, die Salze der beiden Säuren in allen Lösungsmitteln fast gleiche Löslichkeit besitzen. Um die β-Isoamylacrylsäure rein zu erhalten, musste die βγ-Isoctylensäure durch Ueberführen in Lacton zerstört werden. Zu diesem Zwecke wurde das Destillat mit kohlensaurem Na-

trium neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das trockene Natriumsalz wurde in einem Kölbchen mit Kühlrohr mit der vier- bis fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser) übergossen, gerade bis zum beginnenden Sieden erhitzt und tüchtig geschüttelt, um eine innige Berührung der heissen Schwefelsäure mit dem oben schwimmenden Oele herbeizuführen. So wurde 20 Minuten lang abwechselnd erhitzt und geschüttelt. Die Schwefelsäure färbte sich dabei sofort gelb, wurde immer dunkler, zuletzt dunkelrot, während die Oelschicht schwach gelb blieb. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Wasser versetzt, einige Male aufgekocht und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt, bis der Aether nicht mehr sauer reagirte und nun so lange mit Aether ausgezogen, bis dieser beim Verdunsten nichts mehr zurückliess. Auf diese Weise konnte das Lacton vollständig entfernt werden, während die von der Schwefelsäure nicht angegriffene Säure sich in der alkalischen Lösung befand. Diese Lösung wurde einige Zeit erwärmt, um den Aether auszutreiben, dann angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Die übergehende Flüssigkeit wurde wieder mit kohlensaurem Natrium eingedampft und das Natriumsalz wie vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um noch etwaige unangegriffene Isoctylensäure in Lacton zu verwandeln. Diesmal färbte sich die Schwefelsäure nur gelb und es ergab sich nur noch eine kleine Menge Lacton. Als nun dieselbe Operation zum dritten Male wiederholt wurde, färbte sich die Schwefelsäure gar

nicht und es bildete sich auch kein Lacton mehr. Bei andern Versuchen jedoch musste vier bis fünf Mal mit Schwefelsäure behandelt werden, um alle Isoctylensäure in Lacton überzuführen. Die so mehrfach mit Schwefelsäure behandelte Säure wurde wieder mit Wasserdämpfen destillirt und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum erstarrte diese Säure in einer Kältemischung und konnte bei starker Winterkälte abgepresst werden.

### β-Isoamylacrylsäure.

Die reine β-Isoamylacrylsäure ist bei gewöhnticher Temperatur ein farbloses, leichtflüssiges Oel, das bei $-18^0$ fest erhalten werden kann und dann bei $+3^0$ schmilzt. Lässt man die ölige Säure bei starker Winterkälte stehen, so krystallisirt sie in durchsichtigen, übereinandergeschichteten Blättern. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Sie siedet bei $239^0$—$240^0$ (Quecksilber nicht ganz im Dampf), gegen Ende der Destillation findet eine geringe Zersetzung statt, wodurch die Temperatur etwas gesteigert wird.

Die bei $+3^0$ schmelzende Säure wurde analysirt.

0,2203 gr. Säure gaben 0,5449 gr. $CO_2$ und 0,1926 gr. $H_2O$

Für $C_8 H_{14} O_2$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 67,60 % C | 67,45 % C |
| 9,85 % H | 9,71 % H |

### Salze der β-Isoamylacrylsäure.

Das Natriumsalz erhält man in kleinen Nädelchen, wenn man eine Lösung in einer Schale eindampft bis

zur Abscheidung einer dicken Haut und darauf erkalten lässt. Das Ganze erstarrt dann und auf der der Schale zugekehrten Seite bilden sich Hohlräume, in welchen diese Nadeln sitzen.

### Calciumsalz.

β-Isoamylacrylsäure wurde in heissem Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, hierauf kurze Zeit gekocht und vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann bis zur Abscheidung einer dicken Haut eingedampft, beim Erkalten löste sich jedoch die Haut wieder auf. Wurde eine solche Lösung bei $0^0$ stehen gelassen, bis sich eine Kruste gebildet hatte und dann erhitzt, so schied das Salz in Flocken ab, die eine zähe, schleimige Beschaffenheit zeigten, und diese lösten sich beim nachherigen Abkühlen auf $0^0$ wieder in der Flüssigkeit auf. Wurde aber die Lösung im Eiskeller verdunstet und die Kruste von Zeit zu Zeit weggenommen, so krystallisirte das Salz in dicken durchsichtigen Blättchen, die zu kleinen Büscheln vereinigt waren. Diese Krystalle wurden herausgenommen und an der Luft getrocknet.

0,2272 gr. lufttrockenes Salz gaben auf $130^0$ erhitzt 0,0117 gr. $H_2O$ ab und mit Schwefelsäure zersetzt 0,0910 gr. $CaSO_4$
Für $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 5,29 % $H_2O$ | 5,10 % $H_2O$ |
| 11,76 % Ca | 11,75 % Ca |
| Für trockenes Salz | |
| 12,42 % Ca | 12,38 % Ca |

Zum Vergleich wurde auch das Calciumsalz der Isoctylensäure dargestellt. Die Lösung desselben schied

beim Verdunsten auf dem Wasserbade ebenfalls eine Haut ab, welche sich aber bei weiterem Verdunsten auf dem Wasserbade gelb färbte, während eine Gelbfärbung bei dem isoamylacrylsauren Salze nie wahrgenommen wurde. Beim Erkalten löste sich die Haut ebenfalls wieder auf und erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Eiskeller, nach dem Verdunsten von fast sämtlichem Wasser, konnten einige dichte Büschel von seideglänzenden Nadeln erhalten werden, die ein vollständig verschiedenes Aussehen von dem isoamylacrylsauren Calcium hatten.

**Baryumsalz.**

Das Baryumsalz wurde wie das Calciumsalz mit kohlensaurem Baryum erhalten, aber selbst nach langem Stehen in der Kälte konnte es nicht krystallisirt erhalten werden, da sich auch in der Kälte eine klebrige Haut bildete, die das Weiterverdunsten verhinderte. Nahm man die Haut mit einem Glasstabe herunter, so bildete sich eine neue, ohne dass in der Lösung etwas krystallisirte. Aus verdünntem Alkohole, in welchem das Salz in der Hitze sich leicht löst, schied es sich in Gruppen von weissen Krystallagregaten ab, die am Glasstabe haften blieben und eine klebrige Konsistenz aufwiesen, so dass sie nur schwer auf das Filter gebracht werden konnten. Zur Analyse wurde das Salz in der Hitze abgeschieden und getrocknet.

0,3561 gr. Salz gaben mit Schwefelsäure zersetzt 0,1983 gr. $BaSO_4$
Für $(C_8 H_{13} O_2)_2 Ba$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 32,69 % Ba | 32,74 % Ba |

### Silbersalz.

Die Lösung des Calciumsalzes wurde mit salpetersaurem Silber ausgefällt. Es bildete sich ein weisser käsiger Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich war und sich daraus beim Erkalten nicht abschied. Das Salz färbt sich am Lichte gelb.

0,2157 gr. Salz gaben bei der Verbrennung 0,1015 gr. $H_2O$ 0,3010 gr. $CO_2$ und 0,0939 gr. Ag.
Für $C_8 H_{13} O_2 Ag$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 5,22 % H | 5,22 % H |
| 38,55 % C | 38,06 % H |
| 43,37 % Ag | 43,53 % Ag |

### Dimethyl-β-oxycapronsäure.

Das Reactionsprodukt, welches beim Kochen der Isoctylensäure mit Natronlauge erhalten wurde, war nicht ganz mit Wasserdämpfen flüchtig, denn, obschon das übergehende Wasser neutral reagirte, war die Flüssigkeit im Kolben noch stark sauer. Dieselbe wurde eingedampft und liess ein Oel zurück, das nach vielen Mühen bei 0° fest erhalten wurde; einmal fest aber, blieb es auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Diese Substanz war, wie die Untersuchung ergab, Dimethyl-β-oxycapronsäure. Um sie zu reinigen, und von der ihr noch anhaftenden Feuchtigkeit zu befreien, wurde sie zwischen Filtrirpapier gut abgepresst, dann in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und der Lösung eine grosse Menge niedrig siedenden Lygroïns zugegeben. Nach wenigen Stunden bildeten sich auf dem Boden Rosetten von schönen seideglänzenden Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Ly-

groïn gewaschen und dann getrocknet; sie schmolzen constant bei 36°-37°.

Von dieser Säure wurden zwei Analysen gemacht, welche folgende Resultate gaben:

I. 0,2181 gr. Säure gaben 0,1950 gr. $H_2O$ und 0,4746 gr. $CO_2$

II. 0,2005 gr. Säure gaben 0,1807 gr. $H_2O$ und 0,4422 gr. $CO_2$

Für $C_8H_{16}O_3$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 10 % H | I. 9,93 % H<br>II. 10,01 % H |
| 60 % C | I. 59,30 % C<br>II. 60,14 % C |

Die Dimethyl-β-oxycapronsäure ist in Wasser leicht löslich, ist aber, wenn sie sich einmal ölig ausgeschieden hat, nur sehr schwer und nur mit viel mehr Wasser wieder in Lösung zu bringen. Aus Wasser scheidet sie sich sogar bei 0° als Oel ab, und ein in die wässerige Lösung gebrachter Krystall wird flüssig. Die reine Säure ist in Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis löslich, ebenso in Aether-Chloroform, schwer jedoch in Lygroïn und lässt sich daher aus Schwefelkohlenstoff mit Lygroïn leicht krystallisiren.

### Salze der Dimethyl-β-oxycapronsäure

#### Baryumsalz.

Die wässerige Lösung der reinen Säure wurde mit kohlensaurem Baryum gekocht, bis sie neutrale Reaction angenommen hatte, hierauf von dem überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltrirt und bis zur Bildung einer dünnen Haut eingedampft. Die Lösung wurde nun sich selbst überlassen. Nach 24

stündigem Stehen hatte sich das Salz in Büscheln von rein weissen undurchsichtigen Nadeln ausgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Das Salz enthält ein Molekül $H_2O$, verliert dieses bei 100° und bleibt bei 130° noch vollständig weiss.

0,2074 gr. lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0,0077 gr. $H_2O$ ab und mit Schwefelsäure zersetzt 0,1025 gr. $BaSO_4$.

Für $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + H_2O$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 3,80 % $H_2O$ | 3,71 % $H_2O$ |
| 28,96 % Ba | 29,06 % Ba |

Für trockenes Salz:

| | |
|---|---|
| 30,10 % Ba | 30,14 % Ba |

## Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde analog dem Baryumsalz dargestellt. Es schied sich in kleinen warzenförmigen Gruppen ab, die aus locker zusammengelagerten Nädelchen bestehen. Dieses Salz ist nicht so beständig wie das Baryumsalz, sondern färbt sich schon bei 120° gelb.

0,2145 gr. lufttrockenes Salz gaben bei 115° 0,0102 gr. $H_2O$ ab und mit Schwefelsäure zersetzt 0,0777 gr. $CaSO_4$

Für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca + H_2O$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 4,78 % $H_2O$ | 4,75 % $H_2O$ |
| 10,63 % Ca | 10,62 % Ca |

Für trockenes Salz:

| | |
|---|---|
| 11,18 % Ca | 11,11 % Ca |

### Silbersalz.

Einer concentrirten Calciumsalzlösung wurde salpetersaures Silber zugesetzt, wobei das Silbersalz als ein weisser, flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden Schüppchen ab, die gegen Licht beständig sind.

0,1602 gr. Salz gaben bei der Verbrennung 0,0800 gr. $H_2O$, 0,2128 gr. $CO_2$ und 0,0643 gr. Ag.
Für $C_8 H_{15} O_3 Ag$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 5,61 % H | 5,54 % H |
| 35,95 % C | 36,22 % C |
| 40,44 % Ag | 40,13 % Ag |

### Verhalten der Dimethyl-β-oxycapronsäure beim Kochen mit Natronlauge.

4 gr. reiner Oxysäure wurden mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge im Kupferkolben mit Rückflusskühler 30 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde angesäuert mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Wasserdämpfen destillirt, bis das übergehende Wasser neutral reagirte. Die Flüssigkeit, welche im Kolben zurückblieb, wurde eingedampft und hinterliess ein Oel, welches in der Kälte fest wurde und umkrystallisirt, bei 36°—37° schmolz. Es war also unveränderte β-Oxysäure; sie wog nach dem Trocknen 2,1 gr.

Die flüchtigen Produkte wurden mit kohlensaurem Natrium eingedampft. Um zu sehen, ob sich Isocrylensäure gebildet habe, wurde das trockene Natriumsalz mit Schwefelsäure erwärmt und wie vorher

(Seite 18) beschrieben, weiter behandelt. Es ergab sich dabei eine kleine Menge eines neutralen Oels, aus welchem durch Kochen mit Barytwasser ein Baryumsalz gewonnen wurde, dessen Gewicht nach dem Trocknen 0,6 gr. betrug. Dieses Salz wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol als pulveriger Niederschlag erhalten. Eine Analyse hiervon ergab eine für γ-oxyisoctylsaures Baryum stimmendes Resultat:

**0,1190 gr. des bei 110° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure zersetzt 0,0620 gr. Ba $SO_4$**

**Für $(C_8 H_{15} O_3)_2 Ba$**

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 30,10 % Ba | 30,02 % Ba |

In dem noch übrigen Salze wurde das Lacton auf folgende Weise nachgewiesen. Das Salz wurde in heissem Wasser gelöst, das Baryum mit Schwefelsäure genau gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat war ganz klar und zeigte die den Lactonen eigentümlichen Eigenschaften. Beim Eintauchen in heisses Wasser trübte sich die Lösung, wurde aber wieder ganz klar, wenn man bis zum Sieden erhitzte. Beim Eintauchen der heissen Lösung in kaltes Wasser trübte sie sich wieder, und wurde erst klar, wenn die Flüssigkeit die Temperatur des Wassers angenommen hatte. Nach Zusatz von kohlensaurem Kalium schied sich das Lacton ölig ab.

Aus der von der Schwefelsäure nicht angegriffenen Säure wurde das Calciumsalz dargestellt und dieses bei 110° zum constanten Gewicht gebracht; es waren 0,95 gr. Salz. Die daraus frei gemachte Säure wurde in einer Kältemischung fest und schmolz nach dem Trocknen bei + 3°.

Es waren also

52,5 % Oxysäure unverändert geblieben,
23,5 % in Isoamylacrylsäure und
10,5 % in Isoctylensäure

umgewandelt worden.

### Dibromid der Isoamylacrylsäure.

$C_8 H_{14} Br_2 O_2$

Reine bei + 3° schmelzende Säure wurde in einen kleinen trockenen Cylinder gebracht, mit dem dreifachen Volumen Schwefelkohlenstoff übergossen und die berechnete Menge Brom in 10 procentiger Schwefelkohlenstofflösung langsam hinzugetröpfelt. Die Operation wurde unter sorgfältiger Ausschliessung von Feuchtigkeit, im gewöhnlichen Tageslicht, ausgeführt und der Cylinder stetig durch Eiswasser gekühlt. Die ersten Tropfen wurden sofort entfärbt, die späteren erst nach einigem Schütteln. Die letzten Mengen wurden auf einmal hinzugegeben und stehen gelassen; am andern Morgen hatte die Flüssigkeit sich fast ganz entfärbt. Nun wurde ein trockener Luftstrom durchgeleitet, und als das Volumen sich beträchtlich vermindert hatte, ohne dass sich etwas ausgeschieden hatte, die Lösung in einem Schälchen im Vacuum weiter verdunstet. Nach einigen Stunden, nachdem aller Schwefelkohlenstoff verdunstet war, wurde die Masse plötzlich fest. Diese feste Masse, welche schon ein ziemlich reines Aussehen hatte, wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur in wenig Lygroïn, in dem sie sehr leicht löslich war, aufgenommen und bei 0° stehen gelassen. Nach einiger

Zeit bildeten sich auf dem Boden des Gefässes Büschel von schön krystallisirten, undurchsichtigen Nadeln, die nach dem Trocknen constant zwischen 58° und 59° schmolzen.

0,2096 gr. Dibromid gaben 0,2610 gr. Ag Br.

Für $C_8 H_{14} Br_2 O_2$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 52,98 % Br | 52,96 % Br |

### Dimethyl-β-Bromcapronsäure.

$C_8 H_{15} Br O_2$

Reine feste Säure wurde bei Winterkälte in einen kleinen Stöpselcylinder gebracht und das drei- bis vierfache Volumen von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure hinzugegeben. Die Säure löste sich darin sofort auf. Nach einer halben Stunde hatte sich dann eine gelbe Oelschicht abgeschieden, die während mehrerer Tagen unter häufigem Umschütteln mit der Bromwasserstoffsäure in Berührung gelassen wurde. Durch Hineinwerfen von Eisstückchen wurde hierauf verdünnt und mit einer feinen Pipette die Oelschicht abgehoben, welche durch Stehen über Kali und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde. Ein Versuch das Oel in einer Kältemischung fest zu bekommen, misslang. Die Brombestimmung von diesem Oele ergab 32,39 % Br. statt der berechneten 35,87 %; demnach war anzunehmen, dass noch unveränderte Isoamylacrylsäure dem Oele beigemengt sei, dasselbe wurde deshalb nochmals mit Bromwasserstoffsäure zusammengebracht und wieder mehrere Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Aber auch jetzt konnte die Säure nicht fest erhalten werden.

Dieses Oel wurde nun getrocknet und analysirt.

0,2685 gr. Säure gaben 0,2214 gr. Ag Br

Für $C_8 H_{15} Br O_2$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 35,87 % Br | 35,08 % Br |

### Verhalten der Dimethyl-β-Bromcapronsäure beim Kochen mit Wasser.

1,982 gr. Monobromid wurden mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht. Nach ungefähr vier Stunden hatte sich alles gelöst bis auf ein Tröpfchen eines harzigen Produktes. Der Kühler war mit zwei U-förmig gebogenen Röhrchen verbunden, von denen das eine etwas Natronlauge enthielt, um die entweichende Kohlensäure zurückzuhalten, das andere etwas Brom, um den ungesättigten Kohlenwasserstoff aufzufangen. In dem Röhrchen mit Brom bildete sich ein Körper, der nach Zusatz von Natronlauge sich ölig abschied, offenbar Heptylendibromid.

Die klare Lösung im Kolben wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Die flüchtigen Säuren wurden in das Natriumsalz verwandelt und auf die früher beschriebene Weise mit Schwefelsäure behandelt, um etwa gebildete Isoctylensäure in Lacton zu verwandeln. Dieses wurde in das γ-oxyisoctylsaure Baryum übergeführt und als solches gewogen; es waren 0,2452 gr. Die Isoamylacrylsäure wurde in Form ihres Calciumsalzes gewogen, das Gewicht des getrockneten Salzes betrug 0,4044 gr. Die daraus frei gemachte Säure wurde in einer Kältemischung fest.

Die Flüssigkeit, welche im Kolben zurückgeblieben war, wurde mit Aether ausgeschüttelt und so 0,6250 gr. einer Säure erhalten, welche, nachdem sie gereinigt und umkrystallisirt worden war, den Schmelzpunkt 36°—37° zeigte, also Dimethyl-β oxycapronsäure war.

Von dem Monobromid wurden demnach
43,9 % in β-Oxysäure
14,3 % in Isoamylacrylsäure und
6,1 % in Isoctylensäure
umgewandelt.

**Verhalten der Isoamylacrylsäure beim Kochen mit Natronlauge.**

5 gr. Isoamylacrylsäure wurden mit der zehnfachen Menge 15 prozentiger Natronlauge 30 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers wurden die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Rückstand im Kolben wurde mit Aether ausgezogen und eine Säure erhalten, welche sich durch ihren Schmelzpunkt als β-Oxysäure erwies, deren Gewicht betrug nach dem Trocknen 0,9 gr., also waren 16 % der Isoamylacrylsäure in β-Oxysäure umgewandelt worden. Die flüchtigen Säuren wurden auf die bekannte Weise getrennt und das aus der Isoctylensäure erhaltene Lacton in Form des γ-oxyisoctylsauren Baryums gewogen; es wog 1,1 gr. Demnach waren 13,7 % der Isoamylacrylsäure in Isoctylensäure umgewandelt worden.

## Lebenslauf.

Am 29. Dezember 1870 wurde ich, Sylvain Weil, Verfasser vorstehender Arbeit, in Blotzheim im Ober-Elsass geboren. Bis zum Jahre 1881 besuchte ich Vor- und Real-Schule in Basel, zog hierauf nach dem Tode meines Vaters nach Strassburg und besuchte daselbst das Kaiserliche Lyceum, welches ich im Herbst 1888 verliess. Am 17. Oktober 1888 liess ich mich an der Universität in Strassburg immatriculieren, welcher ich bis jetzt als Studierender angehörte.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Fittig, Kohlrausch, Graf zu Solms-Laubach, Bücking, Rose, Zacharias, Roth, sowie die Herren Privatdocenten Wolff und Jost.

Diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.